

# 5-PHENYLPYRIMIDINE, METHODS AND INTERMEDIATE PRODUCTS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME FOR CONTROLLING PATHOGENIC FUNGI

**Publication number:** WO02074753

**Publication date:** 2002-09-26

**Inventor:** GROTE THOMAS (DE); GYPSEY ANDREAS (DE); RHEINHEIMER JOACHIM (DE); ROSE INGO (DE); SCHAEFER PETER (DE); SCHIEWECK FRANK (DE); SAUTER HUBERT (DE); GEWEHR MARKUS (DE); MUELLER BERND (DE); TORMO I BLASCO JORDI (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); STRATHMANN SIEGFRIED (DE); LORENZ GISELA (DE); STIERL REINHARD (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE); GROTE THOMAS (DE); GYPSEY ANDREAS (DE); RHEINHEIMER JOACHIM (DE); ROSE INGO (DE); SCHAEFER PETER (DE); SCHIEWECK FRANK (DE); SAUTER HUBERT (DE); GEWEHR MARKUS (DE); MUELLER BERND (DE); TORMO I BLASCO JORDI (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); STRATHMANN SIEGFRIED (DE); LORENZ GISELA (DE); STIERL REINHARD (DE)

**Classification:**






**- International:** A01N43/54; A01N43/56; A01N43/58; A01N43/60; A01N43/64; A01N43/647; A01N43/653; A01N43/713; A01N43/90; C07D239/42; C07D401/14; C07D403/04; C07D471/04; C07D473/06; C07D487/04; C07D521/00; A01N43/48; A01N43/64; A01N43/713; A01N43/90; C07D239/00; C07D401/00; C07D403/00; C07D471/00; C07D473/00; C07D487/00; C07D521/00; (IPC1-7): C07D239/42; A01N43/54; C07D403/04; C07D473/00; C07D487/04

**- European:** A01N43/54; A01N43/56; A01N43/60; A01N43/647; A01N43/653; A01N43/713; A01N43/90; C07D239/42B1; C07D403/04; C07D473/06; C07D487/04; C07D521/00B2H

**Application number:** WO2002EP02739 20020313






**Priority number(s):** DE20011012915 20010315; DE20011016432 20010402

**Also published as:**

 WO02074753 (A3)  
 EP1373222 (A3)  
 EP1373222 (A2)  
 US7153860 (B2)  
 US2004116429 (A1)

more >>

**Cited documents:**

 BE864399  
 EP0251083  
 EP0407899  
 FR1572620  
 BE518622

more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO02074753

The invention relates to 5-phenylpyrimidine of formula I wherein the substituents have the following designations: R<1> represents a five to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic monocyclic or bicyclic heterocycle which contains between one and four heteroatoms from the group O, N or S, and which can be substituted as defined in the description; R<2> represents hydrogen, halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R<3> and R<4> represent hydrogen, alkyl, halogenalkyl, cycloalkyl, halogenocycloalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, cycloalkenyl, alkynyl, halogenalkynyl or cycloalkynyl; together with the nitrogen atom to which they are bonded, R<3> and R<4> can also form a five or six-membered ring which can be split by a heteroatom and can carry at least one substituent; R<5> and R<6> represent hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R<7> and R<8> represent hydrogen, halogen, alkyl or halogenalkyl; and R<9> represents hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, cycloalkoxy, halogenalkoxy or alkoxy carbonyl. The invention also relates to methods and intermediate products for producing said

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. September 2002 (26.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/074753 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 239/42**,  
A01N 43/54, C07D 403/04, 473/00, 487/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02739

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. März 2002 (13.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 12 915.7 15. März 2001 (15.03.2001) DE  
101 16 432.7 2. April 2001 (02.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GROTE, Thomas**

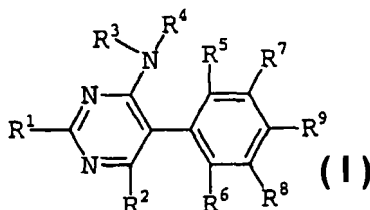
[DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE).  
**GYPSER, Andreas** [DE/DE]; B 4,4, 68159 Mannheim  
(DE). **RHEINHEIMER, Joachim** [DE/DE]; Merziger  
Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (DE). **ROSE, Ingo**  
[DE/DE]; C 2, 19, 68159 Mannheim (DE). **SCHÄFER,**  
**Peter** [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Ottersheim  
(DE). **SCHIEWECK, Frank** [DE/DE]; Lindenweg  
4, 67258 Hessheim (DE). **SAUTER, Hubert** [DE/DE];  
Neckarpromenade 20, 68167 Mannheim (DE). **GEWEHR,**  
**Markus** [DE/DE]; Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun  
(DE). **MÜLLER, Bernd** [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse  
21, 67227 Frankenthal (DE). **TORMO I BLASCO,**  
**Jordi** [ES/DE]; Mühlweg 47, 67117 Limburgerhof (DE).  
**AMMERMAN, Eberhard** [DE/DE]; Von-Gagern-Str.  
2, 64646 Heppenheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried**  
[DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof  
(DE). **LORENZ, Gisela** [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434  
Hambach (DE). **STIERL, Reinhard** [DE/DE]; Ginster-  
strasse 17, 67112 Mutterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 5-PHENYLPYRIMIDINE, METHODS AND INTERMEDIATE PRODUCTS FOR THE PRODUCTION THEREOF  
AND USE OF THE SAME FOR CONTROLLING PATHOGENIC FUNGI

(54) Bezeichnung: 5-PHENYLPYRIMIDINE, VERFAHREN UND ZWISCHENPRODUKTE ZU IHRER HERSTELLUNG UND  
IHRE VERWENDUNG ZUR BEKAEMPFGUNG VON SCHADPILZEN



(57) Abstract: The invention relates to 5-phenylpyrimidine of formula I wherein the substituents have the following designations: R<sup>1</sup> represents a five to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic monocyclic or bicyclic heterocycle which contains between one and four heteroatoms from the group O, N or S, and which can be substituted as defined in the description; R<sup>2</sup> represents hydrogen, halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> represent hydrogen, alkyl, halogenalkyl, cycloalkyl, halogenocycloalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, cycloalkenyl, alkynyl, halogenalkynyl or cycloalkynyl; together with the nitrogen atom to which they are bonded, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> can also form a five or six-membered ring which can be split by a heteroatom

and can carry at least one substituent; R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> represent hydrogen, halogen, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> represent hydrogen, halogen, alkyl or halogenalkyl; and R<sup>9</sup> represents hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, cycloalkoxy, halogenalkoxy or alkoxy-carbonyl. The invention also relates to methods and intermediate products for producing said compounds and the use of the same for controlling pathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: 5-Phenylpyrimidine der Formel I, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup> fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer mono- oder bicyclischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, der wie in der Beschreibung definiert substituiert sein kann, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenocycloalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Cycloalkynyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Heteroatom unterbrochen sein und einen oder mehrere Substituenten tragen kann; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl; R<sup>9</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxy-carbonyl, Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 02/074753 A2



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

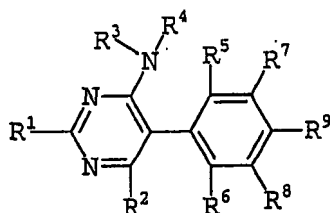
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

5-Phenylpyrimidine, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 5-Phenylpyrimidine der Formel I,

10



I

15 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer mono- oder bicyclischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, mit der Ausnahme von Pyridyl, wobei R<sup>1</sup> durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein kann,

R<sup>a</sup> Halogen, Hydroxy, Cyano, Oxo, Nitro, Amino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, Morpholinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminosulfonyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy;

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkynyl

45

## 2

- 5 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Heteroatom aus der Gruppe O, N oder S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann oder in dem zwei benachbarte C-Atome oder ein N- und ein benachbartes C-Atome durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette verbunden sein können;
- 10 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy;
- 15 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl;
- R<sup>9</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl.

- 20 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.
- 25 2-Pyridyl-4-aminopyrimidin-Derivate mit fungizider Wirkung sind bekannt aus EP-A 407 899, Pyridylpyrimidin-Derivate sind bekannt aus DE-A 39 37 284, DE-A 39 37 285, DE-A 40 29 649, DE-A 40 34 762, DE-A 42 27 811, EP-A 481 405 und WO-A 92/10490.
- 30 Die in den vorstehend genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind als Pflanzenschutzmittel gegen Schadpilze geeignet.
- Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Daher lag als Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter
- 35 Wirksamkeit zu finden.

- Demgemäß wurden die eingangs definierten Phenylpyrimidinderivate I gefunden. Außerdem wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von
- 40 Schadpilzen und ihre Verwendung in diesem Sinne gefunden.

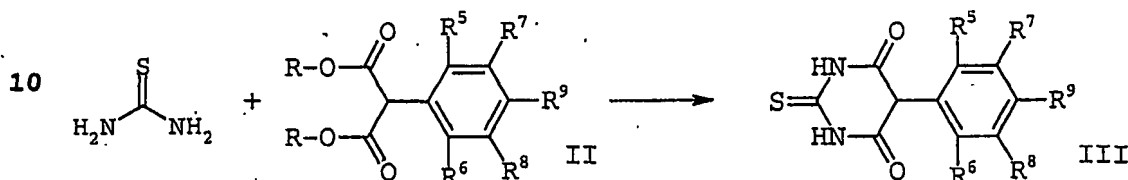
Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

- 45 Die Verbindungen I können auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

## 3

Verbindungen der Formel I, in der R<sup>1</sup> für über Stickstoff gebundene Heterocyklen steht und R<sup>2</sup> Chlor bedeutet, sind beispielsweise auf folgendem Verfahren zugänglich:

- 5 Aus der Cyclokondensation von Thioharnstoff mit Phenylmalonsäurealkylestern der Formel II werden Verbindungen der Formel III erhalten,



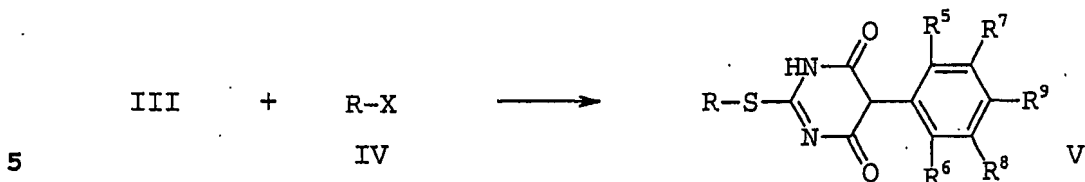
- wobei in Formel II R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht. Die Reaktion erfolgt  
 15 üblicherweise in einem protischen Lösungsmittel wie z.B. Alkoholen, insbesondere Ethanol. Sie kann aber auch in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Pyridin, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, oder Mischungen aus diesen durchgeführt werden [vgl. US 4,331,590; Org. Prep. and Proced. Int., Bd. 10, S. 21-27  
 20 (1978); Collect. Czech. Chem. Commun., Bd. 48, S. 137-143 (1983); Heteroat. Chem., Bd. 10, S. 17-23 (1999); Czech. Chem. Commun., Bd. 58, S. 2215-2221 (1993)].

- Es kann vorteilhaft sein, in Gegenwart einer Base zu arbeiten,  
 25 die äquimolar oder auch in Überschuß angewendet werden kann. Als Basen kommen beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate, z.B. die Kalium- und Natriumsalze, insbesondere Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaHCO<sub>3</sub>, oder auch Stickstoffbasen, wie z.B. Pyridin und Tributylamin, in Frage. Die Reaktionstemperatur liegt  
 30 normalerweise bei 20-250°C, vorzugsweise bei 70-220°C.

- Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, Thioharnstoff im Überschuß einzusetzen. Die benötigten Arylmalonester  
 35 sind bekannt (vgl. EP-A 1002 788) oder können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden.

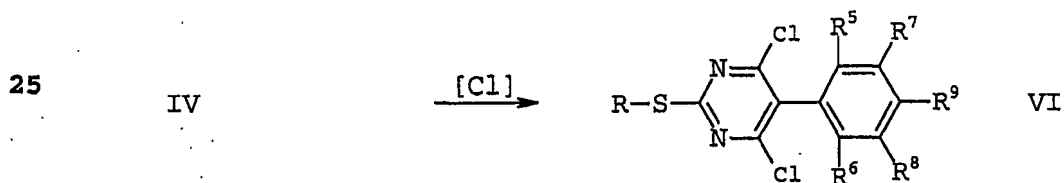
- Verbindungen III werden durch Alkylierungsmittel IV zu den Thio-barbitursäurederivaten umgesetzt. In Formel IV bedeutet R  
 40 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und X eine nucleophil abspaltbare Abgangsgruppe. Formel IV steht allgemein für übliche Alkylierungsmittel, wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylhalogenide, insbesondere Methylchlorid und Methylbromid, Schwefelsäure-di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)ester, wie Dimethylsulfat, oder einen Methansulfonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, wie Methansulfonsäureme-  
 45 thylester.

4



Die Reaktion kann in Wasser oder auch einem dipolar aprotischen Lösungsmittel wie z.B. N,N-Dimethylformamid durchgeführt werden [vgl. US 5,250,689], sie erfolgt vorteilhaft in Gegenwart einer Base, die äquimolar oder auch im Überschuß angewendet werden kann. Als Basen kommen Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxyde, -hydrogencarbonate und -carbonate, wie beispielsweise KOH, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Frage, aber auch Stickstoffbasen wie Pyridin. Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 0-100°C, vorzugsweise bei 10-60°C. Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, das Alkylierungsmittel im Überschuß einzusetzen.

Verbindungen V werden in die Dichlorpyrimidine der Formel VI überführt [vgl. US 4,963,678; EP-A 745 593; DE-A 196 42 533; WO-A 99/32458; J.Org. Chem. Bd. 58, S. 3785-3786 (1993); Helv. Chim. Acta, Bd. 64, S. 113-152 (1981)].

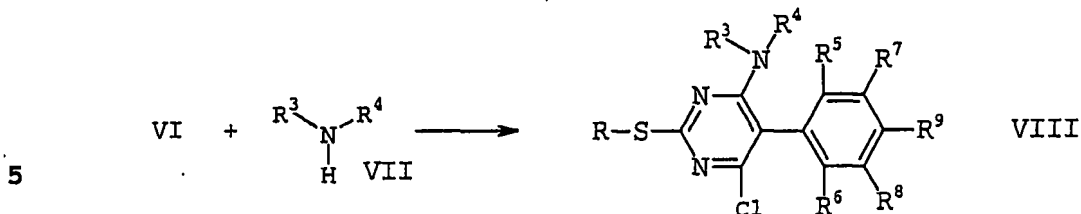


Als Chlorierungsmittel [Cl] eignen sich beispielsweise POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> oder PCl<sub>5</sub>, oder Mischungen dieser Reagenzien. Die Reaktion kann in überschüssigem Chlorierungsmittel (POCl<sub>3</sub>) oder einem inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril oder 1,2-Dichlorethan durchgeführt werden. Die Durchführung in POCl<sub>3</sub> ist bevorzugt.

35 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise zwischen 10 und 180°C. Aus praktischen Gründen entspricht gewöhnlich die Reaktionstemperatur der Siedetemperatur des eingesetzten Chlorierungsmittels (POCl<sub>3</sub>) oder des Lösungsmittels. Das Verfahren wird vorteilhaft unter Zusatz von N,N-Dimethylformamid in katalytischen oder unterstöchiometrischen Mengen oder von Stickstoffbasen, wie beispielsweise N,N-Dimethylanilin durchgeführt.

45 Durch Aminierung mit VII werden die Dichlorverbindungen der Formel VI in die Verbindungen der Formel VIII überführt.

5



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 120°C [vgl. J. Chem. Res. S (7), S. 286-287 (1995), Liebigs Ann. Chem., S. 1703-1705 (1995)] in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Hilfsbase.

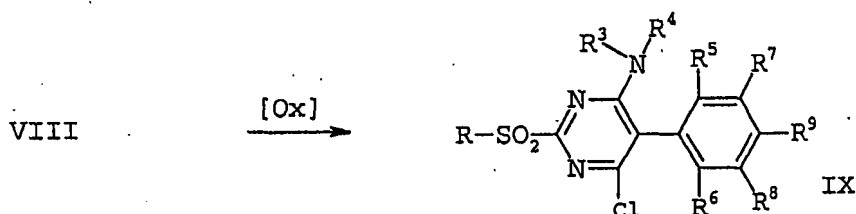
Als Lösungsmittel kommen protische Lösungsmittel, wie Alkohole, beispielsweise Ethanol, oder aprotische Lösungsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether, beispielsweise Toluol, o-, m- und p-Xylol, Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, insbesondere tert. Butylmethylether oder Tetrahydrofuran, in Frage. Als Hilfsbase kommen beispielsweise die im folgenden genannten in Betracht: NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Diethylanilin oder Ethyldiisopropylamin.

Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, das Amin im Überschuß einzusetzen.

Die Amine der Formel VII sind käuflich oder literaturbekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Thioverbindungen VIII werden zu den Sulfonen der Formel IX oxidiert.

30



35

Die Reaktion wird üblicherweise bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 10 bis 50°C in Gegenwart protischer oder aprotischer Lösungsmittel durchgeführt [vgl.: B. Kor. Chem. Soc., Bd. 16, S. 489-492 (1995); Z. Chem., Bd. 17, S. 63 (1977)].

40

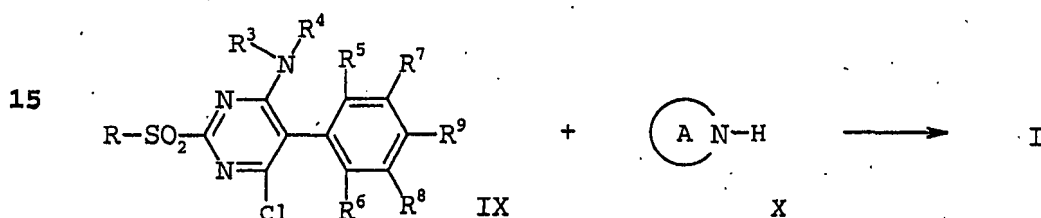
Als Lösungsmittel kommen Alkylcarbonsäuren, wie Essigsäure oder Alkohole, wie Methanol, Wasser oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Chloroform, in Betracht. Es können auch Gemische dieser Lösungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt ist Essigsäure und ein Methanol/Wasser-Gemisch.



## 6

Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Perwolframsäure, Peressigsäure, 3-Chlorperbenzoesäure, Perphthalsäure, Chlor, Sauerstoff und Oxone® ( $\text{KHSO}_5$ ). Das Oxidationsmittel wird üblicherweise in etwa stöchiometrischem 5 Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, mit überschüssigem Oxidationsmittel zu arbeiten.

Pyrimidinderivate der Formel IX werden durch Umsetzung mit Heterocyclen der Formel X in die Verbindungen I überführt. In Formel 10 X steht der Cyclus A für einen fünf- bis zehngliedrigen gesättigten, partiell ungesättigten oder aromatischen stickstoffhaltigen Ring.

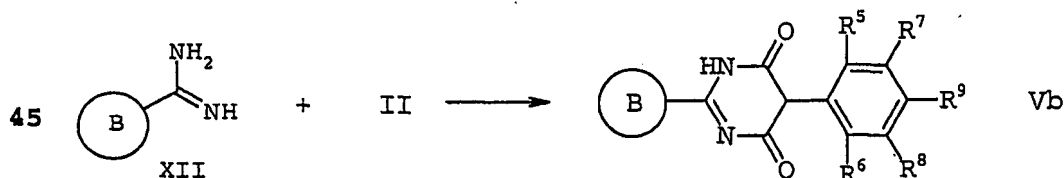


Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0 bis 200°C, vorzugsweise bei 10 bis 150°C in Gegenwart eines dipolar aprotischen Lösungsmittels wie N,N-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Acetonitril durchgeführt [vgl. DE-A 39 01 084; Chimia, Bd. 50, S. 525-530 (1996); Khim. Geterotsikl. Soedin, Bd. 12, S. 1696-1697 (1998)].

25 Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, den Stickstoffheterocyclus der Formel X im Überschuß einzusetzen.

30 Üblicherweise wird die Reaktion in Gegenwart einer Base durchgeführt, die äquimolar oder auch in Überschuß eingesetzt werden kann. Als Basen kommen Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate, beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$ , Stickstoffbasen, wie Triethylamin, Tributylamin und Pyridin, Alkalimetallalkoholate, 35 wie Natriumethylat oder Kalium-tert. butylat, Alkalimetallamide wie  $\text{NaNH}_2$  oder auch Alkalimetallhydride, wie  $\text{LiH}$  oder  $\text{NaH}$ , in Frage.

Verbindungen der Formel I, in der R<sup>1</sup> über ein Kohlenstoffatom an  
40 den Pyrimidinring gebunden ist, sind beispielsweise nach folgen-  
dem Syntheseweg zugänglich:



## 7

In Formeln Vb und XII steht der Cyclus B für einen über Kohlenstoff gebundenen fünf- bis zehngliedrigen gesättigten, partiell ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen Ring.

- 5 Die Reaktion wird üblicherweise bei 50 bis 250°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden [vgl.: Austr. J. Chem., Bd. 32, S. 669-679 (1979); J. Org. Chem., Bd. 58, S. 3785-3786 (1993); Arm. Xim. ZH, Bd. 38, N11, 718-719 (1985)].

10

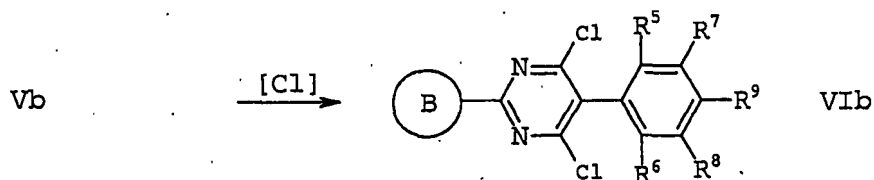
Als Lösungsmittel kommen in Betracht: protische Lösungsmittel, wie Alkohole, bevorzugt Methanol oder Ethanol, oder aprotische Lösungsmittel, wie Tributylamin oder Ethylenglykoldimethylether.

- 15 In der Regel ist es vorteilhaft, in Gegenwart einer Base zu arbeiten, die äquimolar oder auch in Überschuß angewendet werden kann. Als Basen kommen Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliummethanolat, Kalium- tert.-Butanolat, insbesondere Natriumethylat oder auch  
20 Stickstoffbasen, wie Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, insbesondere Pyridin und Tributylamin in Frage.

Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischen

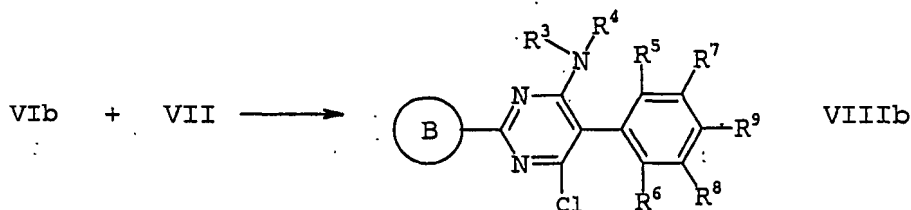
- 25 Mengen eingesetzt. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein eine der Komponenten im Überschuß einzusetzen.

30



- Die Chlorierung von Vb zu VIb erfolgt unter den gleichen Bedin-  
35 gungen wie die Chlorierung von V zu VI.

40



Die Aminierung des Dichlorpyrimidins VIb mit VII erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Aminierung von VI zu VIII.

45

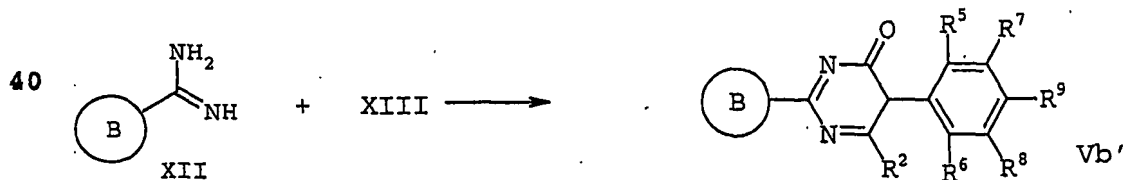
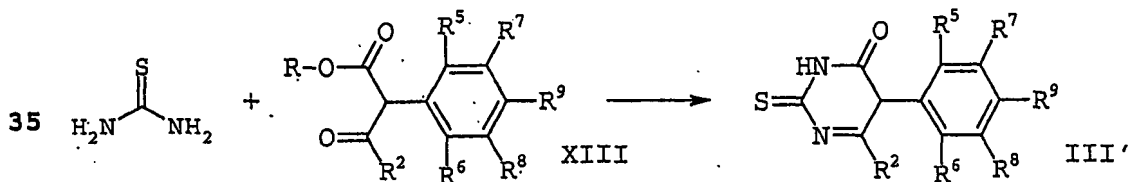
## 8

Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  für Alkoxy steht, werden aus den entsprechenden Chlorverbindungen der Formel VI ( $R^2 = Cl$ ) durch Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholaten erhalten [vgl.: Heterocycles, Bd. 32, S. 1327-1340 (1991); J. Heterocycl. Chem. Bd. 19, S. 1565-1567 (1982); Geterotsikl. Soedin, S. 400-402 (1991)].

Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  für Cyano steht, werden aus den entsprechenden Chlorverbindungen der Formel VI ( $R^2 = Cl$ ) durch Umsetzung mit Alkali-, Erdalkalimetall- oder Metallcyaniden, wie NaCN, KCN oder  $Zn(CN)_2$ , erhalten [vgl.: Heterocycles, Bd. 39, S. 345-356 (1994); Collect. Czech. Chem. Commun. Bd. 60, S. 1386-1389 (1995); Acta Chim. Scand., Bd. 50, S. 58-63 (1996)].

Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  für Wasserstoff steht, werden aus den entsprechenden Chlorverbindungen der Formel VI ( $R^2 = Cl$ ) durch katalytische Hydrierung erhalten [vgl.: J. Fluorine Chem. Bd. 45, S. 417-430 (1989); J. Heterocycl. Chem. Bd. 29, S. 1369-1370 (1992)], oder durch Reduktion mit Zink in Essigsäure [vgl.: Org. Prep. Proced. Int., Bd. 27, S. 600-602 (1995); JP-A 09/165 379].

Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl steht, lassen sich durch entsprechende Abwandlung der Ausgangsmaterialien der Formel II analog der beschriebenen Synthesefolge zu den Verbindungen I, in der  $R^2$  Chlor bedeutet, herstellen. Anstatt der Phenylmalonester der Formel II werden Phenyl- $\beta$ -ketoester der Formel XIII, in der  $R^2$  Alkyl bedeutet, mit Thioharnstoff oder dem Amidin der Formel XII eingesetzt. Die folgenden Umsetzungen werden analog der Verbindungen mit  $R^2 = \text{Chlor}$  durchgeführt.



45 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen-

und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

15

**Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

**Alkyl:** gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B.

20 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 25 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

30 **Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl,

35 Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 40 Pentafluorethyl und 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

**Alkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie

45 Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl,

## 10

- 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- Alkynyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

- Cycloalkyl:** monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

- Alkoxy-carbonyl:** eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

## 11

**Oxyalkylenoxy:** divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O und OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O;

- 5 **fünf- bis zehngliedriger gesättigtes oder partiell ungesättigter Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel:** mono- oder bicyclische Heterocyclen (Heterocyclyl) enthaltend neben Kohlenstoffring-
- 10 gliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatom, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidi-
- 15 nyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazoli-
- 20 din-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl,
- 25 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl, 4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl, 4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl, 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl,
- 30 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl,
- 35 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxa-
- 40 zol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-tria-
- 45 zin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;

## 12

fünf- bis zehngliedriger aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel: ein- oder zweikerniges Heteroaryl, z.B.

- 5 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoff-  
atome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder  
Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlen-  
stoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei  
Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ring-  
glieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl,
- 10 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isioxazolyl, 4-Isioxazolyl,  
5-Isioxazolyl, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl,  
3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl,  
5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl,  
2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadia-  
15 zol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl,  
1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-  
2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis  
drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauer-  
20 stoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche ne-  
ben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis  
drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als  
Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte  
Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbar-  
25 tes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-  
diylgruppe verbrückt sein können, in der ein oder zwei C-Atome  
durch N-Atome ersetzt sein können;
- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend  
ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes  
30 benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis  
drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben  
Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis  
drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in  
welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stick-  
35 stoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine  
Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, in der ein  
oder zwei C-Atome durch N-Atome ersetzt sein können, wobei  
diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst  
gebunden sind;
- 40 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis  
vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben  
Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoff-  
atome als Ringglieder enthalten können, z.B. 3-Pyridazinyl,  
4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl,  
45 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

## 13

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste  $R^1$  bis  $R^9$  der Formel I.

- 5 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Phenylpyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:
- 10 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen  $R^1$  ein aromatischer Heterocyclus ist.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^1$  ein fünf- oder sechsgliedriger, insbesondere ein fünfgliedriger Heterocy-  
15 clus ist.

Insbesondere sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen  $R^1$  ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist.

- 20 Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen  $R^1$  ein Heterocyclus ist, der über Stickstoff an den Pyrimidinring gebunden ist.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$  für folgende Gruppen steht: Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,4-Triazol,  
25 1,2,3-Triazol, Tetrazol, 1,2,3-Triazin, 1,2,4-Triazin, Oxazol, Isoxazol, 1,3,4-Oxadiazol, Furan, Thiophen, Thiazol, Isothiazol, wobei der Heterocyclus über C oder N an den Pyrimidinring gebunden sein kann.

- 30 Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen der Cyclus  $R^1$  für Pyridazin, Pyrimidin oder Pyrazin steht, insbesondere für 2-Pyrimidin.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$  für ggf.  
35 durch bis zu drei Gruppen  $R^a$  oder  $R^{a'}$  substituiertes Pyrazol, Pyrrol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, 2-Pyridin, 2-Pyrimidin, Pyrazin oder 3-Pyridazin steht.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen  $R^1$  für Pyra-  
40 zol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol, insbesondere für 1-Pyrazol, steht.

Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen der Cyclus  $R^1$  durch eine bis drei gleiche oder verschiedene der fol-  
45 genden Gruppen  $R^{a'}$  substituiert ist:



## 14

- Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamincarbonyl, Morpholinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminosulfonyl.

10

Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen der Cyclus R<sup>1</sup> durch eine bis drei gleiche oder verschiedene der folgenden Gruppen R<sup>a</sup> substituiert ist:

- 15 Halogen, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylaminocarbonyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amincarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylcarbonylamino.

- 20 Besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen R<sup>1</sup> unsubstituiert oder einfach substituiert ist durch Halogen, Cyano, Nitro, Methyl oder Methoxy.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>2</sup> nicht für Wasserstoff steht.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, insbesondere für Halogen, steht.

30

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der R<sup>2</sup> Chlor bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Wasserstoff steht.

35

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl bedeuten.

40

Insbesondere werden Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> für Wasserstoff und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl steht.

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Sauerstoff-

45

## 15

atom unterbrochen sein kann und einen oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten tragen kann.

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen nicht sowohl R<sup>5</sup> als auch R<sup>6</sup> Wasserstoff bedeuten.

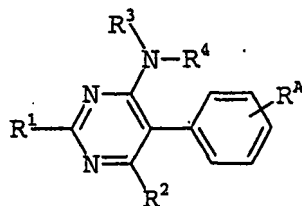
Besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen R<sup>5</sup> Wasserstoff bedeutet.

10 Gleichermaßen besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen R<sup>5</sup> Wasserstoff und R<sup>6</sup> Halogen oder Methyl bedeuten.

Desweiteren werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Halogen 15 bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht.

20 Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I', in denen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> wie für Formel I definiert sind und R<sup>A</sup> für folgende Restkombinationen steht: 2-Chlor,6-Fluor; 2,6-Difluor; 2,6-Dichlor; 2-Methyl,4-Fluor; 2-Methyl,6-Fluor; 2-Fluor,4-Methyl; 2,4,6-Trifluor; 2,6-Difluor, 4-Methoxy, 2,4-Dimethyl und Penta- 25 fluor.



I'

30

Darüberhinaus werden Verbindungen der Formel I' besonders bevorzugt, in denen R<sup>A</sup> 2,4,6-Trifluor bedeutet.

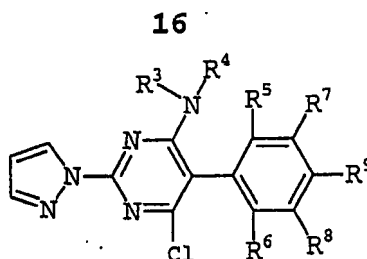
35

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in 40 der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

## Tabelle 1

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup> für Chlor 45 und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5



## Tabelle 2

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor und R<sup>7</sup>,  
 10 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup>  
 und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A ent-  
 spricht

## Tabelle 3

15 Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>,  
 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup>  
 und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A ent-  
 spricht

## 20 Tabelle 4

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> für Fluor und R<sup>6</sup> für Me-  
 thyl und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination  
 der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der  
 Tabelle A entspricht

25

## Tabelle 5

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor und  
 R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup>  
 und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A ent-

30 spricht

## Tabelle 6

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor, R<sup>7</sup> und  
 R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methoxy stehen und die Kombination  
 35 der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der  
 Tabelle A entspricht

## Tabelle 7

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für  
 40 Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Ver-  
 bindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 8

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> für Methyl, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>  
 45 für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der  
 Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Ta-  
 belle A entspricht

## 17

## Tabelle 9

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methyl stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

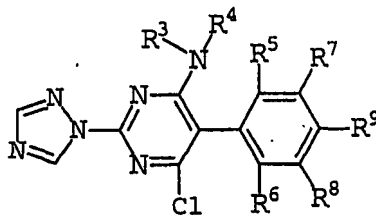
## Tabelle 10

Verbindungen der Formel I-1, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>9</sup> für Methyl und R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 11

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20



I-2

## Tabelle 12

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 13

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

## Tabelle 14

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> für Fluor und R<sup>6</sup> für Methyl und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 15

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

## 18

## Tabelle 16

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 17

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 18

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> für Methyl, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 19

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methyl stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

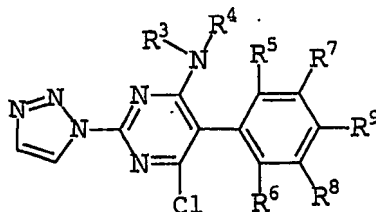
## Tabelle 20

Verbindungen der Formel I-2, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>9</sup> für Methyl und R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 30 Tabelle 21

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35



I-3

40

## Tabelle 22

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 spricht

## Tabelle 23

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 24

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> für Fluor und R<sup>6</sup> für Methyl und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 25

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 26

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 27

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 28

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> für Methyl, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 29

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methyl stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

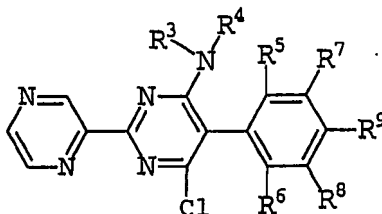
## Tabelle 30

Verbindungen der Formel I-3, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>9</sup> für Methyl und R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## 20

## Tabelle 31

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht



I-4

## Tabelle 32

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 33

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Chlor und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 34

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> für Fluor und R<sup>6</sup> für Methyl und R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 35

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 36

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Fluor, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

## Tabelle 37

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 38

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> für Methyl, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Fluor stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 39

Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> für Fluor, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff und R<sup>9</sup> für Methyl stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 40

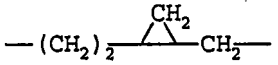
Verbindungen der Formel I-4, in denen R<sup>5</sup> und R<sup>9</sup> für Methyl und R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> für Wasserstoff stehen und die Kombination der Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-1	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-3	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
A-5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-6	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-7	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-8	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	H
A-9	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub>
A-10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-11	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A-12	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-13	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-14	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-15	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	H
A-16	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A-17	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-18	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-19	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
A-20	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
A-21	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A-22	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>



No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	
5	A-23	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
	A-24	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-25	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-26	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
	A-27	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-28	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
10	A-29	(±) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	H
	A-30	(±) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-31	(±) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-32	(R) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	H
15	A-33	(R) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-34	(R) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-35	(S) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	H
	A-36	(S) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-37	(S) CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
20	A-38	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
	A-39	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-40	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-41	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
25	A-42	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-43	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-44	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
	A-45	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
30	A-46	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-47	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
	A-48	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-49	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
35	A-50	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
	A-51	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-52	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-53	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
40	A-54	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-55	(S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-56	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
	A-57	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
45	A-58	(±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-59	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
	A-60	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-61	(R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
5	A-62 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	H
	A-63 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-64 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-65 (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
	A-66 (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
10	A-67 (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-68 (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
	A-69 (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-70 (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-71 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	H
15	A-72 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-73 (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	A-74 CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H
	A-75 CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
	A-76 CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
20	A-77 Cyclopentyl	H
	A-78 Cyclopentyl	CH <sub>3</sub>
	A-79 Cyclopentyl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
25	A-80	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
	A-81 (±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-82 (R) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-83 (S) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-84 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
30	A-85 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-86 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-CH <sub>2</sub> -	
	A-87 -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	
35	A-88	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -
	A-89 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	A-90 (±) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-91 (R) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-92 (S) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
40	A-93 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	A-94 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(O[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	A-95	
	A-96 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	
	A-97 -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
45	A-98 -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
	A-99 (cis) -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	

No.	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
A-100	(trans) -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	
A-101	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
5 A-102	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-103	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-104	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHF-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-105	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CHF-CH <sub>2</sub> -	
10 A-106	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-107	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>2</sub> F)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
A-108	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
- Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
- Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide,
- Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- Helminthosporium-Arten an Getreide,
- Mycosphaerella-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- Plasmopara viticola an Reben,
- Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste,
- Pseudoperonospora-Arten an Hopfen und Gurken,
- Puccinia-Arten an Getreide,
- Pyricularia oryzae an Reis,
- Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,

## 25

- *Septoria nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

5

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schädlingen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

10

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der

15 Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

20

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

25 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich

30 die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

35 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Ver-

40 bindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgier-

45 mitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen da-

## 26

für im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate; Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay,

## 27

Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie

5 Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs.

10 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 15 I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit
- 25 guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid
- 30 an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- 35 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid
- 40 an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer
- 45 Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen

## 28

pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder

## 29

Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylenbis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethylphthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,



## 30

- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- 5 • N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
- 10 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
- 15 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäureanilid, 2-Iod-benzoesäureanilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 20 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 30 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl)-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-(2-[2-trifluormethylpyridyl-6-oxymethyl]-phenyl)-3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxymethyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}phenyl)-N-methoxy-carbammat,
- 45

## 31

- Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
- Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
- sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
- 10 Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlor-
- 15 phenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-
- 20 Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

25

## Synthesebeispiele

- Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangs-
- 30 verbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: 6-Chlor-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-4-isopropyl-

35 amino-2-(1-pyrazolyl)-pyrimidin [I-1]

a) 5-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-2-methylthio-4,6(1H,5H)-pyrimidin-dion

- 40 60,0 g (208 mmol) 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-malonsäureethylester und 19,0 g (249 mmol) Thioharnstoff wurden in 77 g (416 mmol) n-Tributylamin 2,5 Stunden auf 150°C erhitzt. Das entstandene Ethanol wurde weitgehend abdestilliert. Zu der erkalteten Reaktionslösung gab man 180 ml einer wässrigen Lösung von 24,9 g
- 45 (623 mmol) NaOH. Nach Versetzen mit 50 ml Cyclohexan und etwa 30 min. Rühren wurde die wässrige Phase abgetrennt, mit 35,4 g (142 mmol) Methyljodid versetzt und etwa 16 Std. bei etwa 20 bis

## 32

25 °C gerührt. Nach Ansäuern mit verd. HCl-Lösung und etwa 30 min. Rühren, wurde der Niederschlag abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 16,7 g der Titelverbindung als weiße Kristalle mit Fp. 250°C (Zers.).

5

b) 4,6-Dichlor-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-2-methylthio-pyrimidin

Eine Lösung von 48,8 g (170 mmol) des Produkts aus Stufe a in 200 ml Phosphoroxichlorid wurde nach Zugabe von 3 ml Dimethyl-  
10 formamid (DMF) 40 Stunden reflxiert. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Phosphoroxichlorid und Verdünnen des Rückstandes mit Essigester wurde unter Rühren bei 15 bis 20°C Wasser zugesetzt. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser und verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, dann getrocknet und vom Lösungsmittel  
15 befreit. Man erhielt 37,5 g der Titelverbindung als Öl, das ohne weitere Reinigung in Stufe c eingesetzt wurde.

IR (Film):  $\gamma$  [cm<sup>-1</sup>] = 1558, 1477, 1449, 1353, 1252, 900, 816, 783.

20 c) 6-Chlor-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-4-iso-propylamino-2-methylthio-pyrimidin

Eine Lösung von 37,5 g (324 mmol) des Produkts aus Stufe b in 150 ml wasserfr. Dichlormethan wurde mit 24 g (406 mmol) Iso-  
25 propylamin versetzt und fünf Stunden bei etwa 20 bis 25 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit verd. HCl, Wasser und verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an  
30 Kieselgel (Cyclohexan/Methyl-tert.butylether 100:1 bis 19:1) 13,4 g der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle vom Fp. 94-98°C, die ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt wurden.

35 d) 6-Chlor-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-4-isopropylamino-2-methylsulfonyl-pyrimidin

Eine Lösung von 13,3 g (38,4 mmol) des Produkts aus Stufe c in 240 ml wasserfr. Dichlormethan wurde bei 0 bis 5°C mit 17,2 g  
40 (76,8 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt. Es wurde eine Stunde bei 0 bis 5°C und 14 Std. bei etwa 20 bis 25°C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Essigester aufgenommen, dann mit 10%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die organ. Phase getrocknet und vom Lösungsmittel  
45 befreit. Der Rückstand wurde mit Diisopropylether/Hexan dige-

## 33

riert. Man erhielt 11,3 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 145-149°C.

e) 6-Chlor-5-(2-chlor-6-fluorphenyl)-4-isopropyl-  
5 amino-2-(1-pyrazolyl)-pyrimidin

Eine Lösung von 180 mg (2,64 mmol) Pyrazol in 4 ml wasserfr. DMF wurde unter Eiskühlung mit 106 mg (2,64 mmol) NaH (60 %ige Suspension in Mineralöl) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurden 500 mg (1,32 mmol) des Produktes aus Stufe d zugegeben und die Mischung etwa 14 Std. bei 20 bis 25°C gerührt. Durch Zugabe von Wasser wurde das Produkt ausgefällt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen erhielt man 450 mg der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 185-187°C.

15

Beispiel 2: (S)-6-Chlor-4-(2,2,2-trifluor-1-methylethyl)amino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(1-pyrazolyl)-pyrimidin [I-2]

20 a) 5-(2,4,6-Trifluorphenyl)-2-methylthio-4,6(1H,5H)-pyrimidindion

Analog Beispiel 1 (Stufe a) erhielt man aus 200,0 g 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)-malonsäurediethylester, 62,9 g Thioharnstoff und 117,4 g Methyljodid 115 g weiße Kristalle vom Schmp. 275°C

25 (Zers.).

b) 4,6-Dichlor-5-(2,4,6-Trifluorphenyl)-2-methylthio-pyrimidin

Gemäß Beispiel 1 (Stufe b) erhielt man aus 64,8 g des Produkts aus Stufe a nach Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan 43 g weiße Kristalle vom Schmp. 75°C.

30

c) (5)-6-Chlor-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-4-(2,2,2-trifluor-2-methylethylamino)-2-methylthio-pyrimidin

35

Eine Lösung von 90,0 g (277 mmol) des Produkts aus Stufe b und 120,0 g (113 mmol) 2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethylamin wurde fünf Tage bei 150°C gerührt. Nach Verdünnen mit Methyl-tert.butylether und Waschen mit 5M-Salzsäure wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde nach Trocknen von Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan, dann Cyclohexan/Methyl-tert.butylether 85:15) wurden 90 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 94-96°C erhalten.

40

## 34

d) (S)-6-Chlor-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-4-(2,2,2-trifluor-1-methylethylamino)-2-methylsulfonylpyrimidin

Analog Beispiel 1 (Stufe d) erhielt man aus 90,0 g (424 mmol) des Produkts von Stufe c 89 g (92 % d. Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 159°C.

e) (S)-6-Chlor-4-(2,2,2-trifluor-1-methylethyl)amino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(1-pyrazolyl)-pyrimidin

10

Analog Beispiel 1 (Stufe e) erhielt man aus 17,0 g (39,2 mmol) des Produkts von Stufe d und 4,00 g (58,8 mmol) Pyrazol 14,9 g (90 % d. Th.) der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 209°C (nach HPLC-Analyse 97%ig).

15

Beispiel 3: (S)-6-Chlor-4-(2,2,2-trifluor-1-methylethyl)amino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(1-imidazolyl)-pyrimidin [I-3]

Analog zu Beispiel 1 (Stufe e) erhielt man aus 89,8 mg Imidazol und 249,5 mg des Sulfons aus Beispiel 1, Stufe d, 0,22 g (91 % d. Th.) der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 172-173°C.

Beispiel 4: (S)-6-Chlor-4-(2,2,2-trifluor-1-methylethyl)amino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-pyrimidin [I-4]

Analog zu Beispiel 1 (Stufe e) erhielt man aus 91,1 mg 1,2,4-Triazol und 24,95 g des Sulfons aus Beispiel 1, Stufe d, 0,22 g (91 % d. Th.) der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 176-177°C.

Beispiel 5: 6-Chlor-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-4-[(S)-1,2-dimethylpropyl]amino-2-(pyridazin-3-yl)-pyrimidin [I-5]

35

a) Pyridazin-3-carboxamidin

Eine Lösung von 1,60 g (0,068 mol) Natrium in 300 ml wasserfr. Methanol wurde mit einer Lösung von 53,5 g (0,510 mol) Pyridazin-3-carbonitril in 100 ml Methanol versetzt und 8 Std. bei 35°C gerührt. Dann wurden 29 g Ammoniumchlorid zugegeben und etwa 14 Std. refluxiert. Die Mischung wurde heiß filtriert und der Feststoff verworfen. Aus der abgekühlten Mutterlauge wurden durch Filtration 53,3 g der Titelverbindung erhalten.

45

<sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>) = 9,75 (bs); 9,6 (d); 8,6 (d); 8,1 (m).

## 35

b) 4,6-Dihydroxy-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(3-pyridazinyl)-pyrimidin

Eine Mischung aus 18,1 g (0,063 mol) 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)malonsäurediethylester, 12 g (0,063 mol) Tributylamin und 10,0 g (0,063 mol) des Amidins aus Bsp. 5a wurde etwa 6 Std. auf 180°C erhitzt, dabei destillierte Ethanol ab. Nach Abkühlen auf 60-70°C wurde mit 6,3 g (0,158 mol) Natriumhydroxid gelöst in 70 ml Wasser versetzt und weitere 30 min. gerührt. Nach Abkühlen auf 20-25°C wurde mit MTBE extrahiert und das Reaktionsprodukt aus der Wasserphase durch Ansäuern ausgefällt. Durch Filtration wurden 6,0 g der Titelverbindung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm, DMSO- $d_6$ ) = 9,5 (d); 8,2 (d); 8,0 (dd); 7,2 (m).

15

c) 4,6-Dichlor-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-2-(3-pyridazinyl)-pyrimidin

Eine Suspension von 5,7 g (0,018 mol) des Dihydroxypyrimidins aus Bsp. 5b in 37 g (0,23 mol) Phosphoroxychlorid wurde für 8 Std. auf 120°C erhitzt, dann im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan und Wasser aufgenommen, die organische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester) wurden 2,0 g der Titelverbindung erhalten.

25

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) = 9,2 (d); 8,7 (d); 7,8 (dd); 6,9 (t).

d) 6-Chlor-5-(2,4,6-trifluorphenyl)-4-[(S)-1,2-dimethyl-propyl]amino-2-(pyridazin-3-yl)-pyrimidin

30

Eine Lösung von 200 mg (0,568 mmol) des Dichlorids aus Bsp. 5c in 5 ml DMF wurde nach Versetzen mit 100 mg (1,2 mmol) (S)-3-Methyl-2-butylamin 72 Std. bei 50°C gerührt, dann auf 20-25°C abgekühlt. Durch Zugabe von Wasser wurde das Reaktionsprodukt ausgefällt. Durch Filtration wurden 200 mg (100% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

35

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ) = 9,3 (d); 8,5 (d); 7,6 (dd); 6,9 (t);

4,5 (m); 4,4 (m); 1,8 (m); 1,1 (d); 0,9 (d).

40

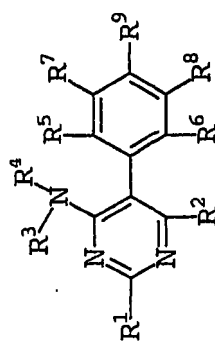


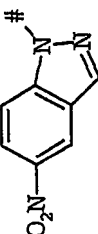
Tabelle I

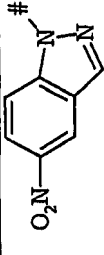
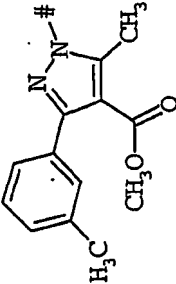
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-1	Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	185-187
I-2	Pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	159
I-3	Imidazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	203-205
I-4	1,2,4-Triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	112-114
I-5	Pyridazinyl-3	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	176
I-6	Pyrimidinyl-2	Cl	(R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	228
I-7	Pyrimidinyl-2	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	157
I-8	Pyrimidinyl-2	Cl	c-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	H	Cl	F	H	H	H	167
I-9	Pyrimidinyl-2	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	F	H	H	H	logP <sub>ow</sub> 3,86
I-10	Pyrimidinyl-2	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Cl	F	H	H	H	224-226
I-11	Pyrimidinyl-2	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	logP <sub>ow</sub> 3,15

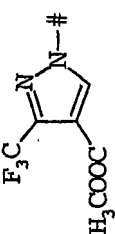
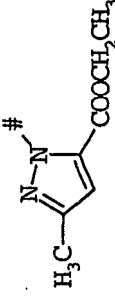
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-12	Pyrazinyl	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Cl	F	H	H	H	0,9 (d, 9H); 1,1 (dd, 3H); 4,4 (m, 2H); 7,2 (m, 1H); 7,45 (m, 2H); 8,7 (s, 1H); 8,8 (s, 1H); 9,7 (s, 1H)
I-13	Pyrazinyl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	153
I-14	Pyrazinyl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	F	H	H	H	logP <sub>ow</sub> 4,49
I-15	Pyrazinyl	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Cl	F	H	H	H	0,9 (d, 3H); 1,1 (m, 2H); 1,6 (m, 3H); 2,9 (m, 2H); 4,1 (m, 2H); 7,1 (t, 1H); 7,4 (m, 2H); 8,7 (s, 1H); 8,8 (s, 1H); 9,65 (s, 1H)
I-16	Pyrazinyl	Cl	CH <sub>2</sub> C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	F	H	H	H	1,1 (t, 3H); 1,45 (s, 3H); 3,3 (m, 1H); 3,6 (m, 1H); 3,9 (dd, 2H); 4,8 (m, 2H); 7,1 (t, 1H); 7,3 (m, 1H); 7,4 (m, 1H); 8,65 (d, 1H); 8,8 (s, 1H); 9,6 (s, 1H)
I-17	Pyrazinyl	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	Cl	F	H	H	H	1,15 (s, 3H); 4,7 (d, 1H); 5,3 (m, 1H); 7,2 (m, 1H); 7,5 (m, 2H); 8,7 (s, 1H); 8,8 (s, 1H); 9,6 (s, 1H)
I-18	Pyrazinyl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	logP <sub>ow</sub> 4,7
I-19	Pyrazinyl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	175-176
I-20	Pyrazinyl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	F	H	H	F	logP <sub>ow</sub> 4,41

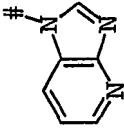
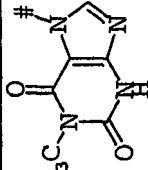


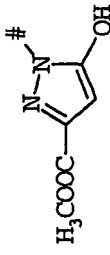
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-21	Pyrazinyl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	F	H	H	F	logP <sub>ow</sub> 4,48
I-22	Pyrazinyl	Cl	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	logP <sub>ow</sub> 4,72
I-23	Pyrazinyl	Cl	(S)·CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	188
I-24	Pyrazinyl	Cl	CH <sub>2</sub> C(=CH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	F	H	H	F	1,1 (t,3H); 1,4 (s,3H); 3,5 (q,2H); 3,9 (s,2H); 4,8 (d,2H); 6,8 (t,2H); 8,7 (s,1H); 8,8 (s,1H); 9,6 (s,1H)
I-25	Pyrazinyl	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	128
I-26	Pyridazinyl-3	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	126
I-27	Pyrazolyl-1	Cl	H	H	F	F	H	H	F	317-319
I-28	Imidazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	172-173
I-29	1,2,4-Triazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	176-177
I-30	Tetrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	171-175
I-31	1,2,5-Triazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	170-173
I-32	1,2,3-Triazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	153-157
I-33	3-CF <sub>3</sub> -Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	184-186
I-34	4-Br-Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	128-132
I-35	3-CH <sub>3</sub> -Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	F	H	H	H	174-179
I-36	Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	206-209

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]); logP <sub>ow</sub>
I-37	1,2,4-Triazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	212-214
I-38	Imidazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	215-216
I-39	3-CF <sub>3</sub> -Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	234-236
I-40	4-Br-Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	1,2 (d, 6 H); 4,3 (m, 1H); 4,7 (m, 1H); 6,85 (m, 2H); 7,8 (s, 1H); 8,4 (s, 1H)
I-41	3-CH <sub>3</sub> -Pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	1,2 (d, 6 H); 4,3 (m, 2H); 6,2 (d, 1H); 6,8 (m, 2H); 8,4 (d, 1H)
I-42	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	241-244
I-43	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	206-211
I-44		Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	179-184
I-45	3-[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	229-235
I-46	5-NO <sub>2</sub> -pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	188-194
I-47	4-CH <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	172-174
I-48	4-(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	197-201
I-49	1H-Indazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	192-194

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-50	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -pyrazolyl-1	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	F	F	H	H	F	196-198
I-51	1,2,3-Triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	160-163
I-52	1,2,5-Triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	172-173
I-53	4-CH <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	214-218
I-54	4-Br-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	160-163
I-55	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	235-238
I-56	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	185-190
I-57		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	165-168
I-58	3-[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	270-273
I-59	3-CF <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	253-255
I-60	5-NO <sub>2</sub> -pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	222-224
I-61		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	1,3 (d, 3H); 2,3 (s, 3H); 3,0 (s, 3H); 3,8 (s, 3H); 4,8 (bm, 1H); 5,2 (bm, 1H); 6,9 (m, 2H); 7,1-7,4 (bm, 4H)
I-62	4-(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	214-216

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-63	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-I-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	228-232
I-64	3-CH <sub>3</sub> ,4-Br-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	242-244
I-65	4-I-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	194-196
I-66		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	214-6
I-67	Br <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	206-209
I-68	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-Br-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	258-261
I-69	4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	185-188
I-70		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	180-182
I-71	3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	247-249
I-72	3-NO <sub>2</sub> -1,2,4-triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	131-135
I-73	3-NO <sub>2</sub> ,5-Br-1,2,4-triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	>350

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm]; logP <sub>ow</sub> )
I-74	6-Cl-1H-Benzo- triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	140-142
I-75	1H-Benzo- triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	100-102
I-76	6-CH <sub>3</sub> -1H-Benzo- triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	118-121
I-77	6-NO <sub>2</sub> -1H-Benzo- triazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	130-133
I-78		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	140-143
I-79	1H-Benzo- imidazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	127-130
I-80	2-CH <sub>3</sub> , 4-NO <sub>2</sub> - imidazolyl-1	Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	132-135
I-81		Cl	(S) CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>	H	F	F	H	H	F	125-127
I-82	Imidazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	0,9 (d, 3H); 1,1 (m, 2H); 2,5 (m, 3H); 2,9 (m, 2H); 4,0 (m, 2H); 6,8 (m, 2H); 7,9 (s, 1H); 8,4 (s, 1H)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm], logP <sub>ow</sub> )
I-83	1,2,4-Triazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	95-98
I-84	1,2,3-Triazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	124-128
I-85	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	146-148
I-86	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	127-131
I-87	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	179-181
I-88	3-CF <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	101-102
I-89	5-NO <sub>2</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	158-161
I-90		Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	110-112
I-91	1H-Indazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	145-150
I-92	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-I-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	158-161
I-93	3-CH <sub>3</sub> ,4-Br-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	136-138
I-94	Br <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	121-125
I-95	4-I-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H	H	F	174-177

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	phys. Daten (Fp. [°C], <sup>1</sup> H-NMR [ppm], logP <sub>ow</sub> )
I-96	3-CH <sub>3</sub> -pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	0,9 (d, 3H); 1,1 (m, 2H); 1,4 (m, 3H); 2,4 (s, 3H); 2,8 (m, 2H); 4,1 (m, 2H); 6,2 (d, 1H); 6,8 (m, 2H); 8,3 (d, 1H)
I-97	4-Br-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	131-134
I-98	3-[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]- pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	0,9 (d, 3H); 1,1 (m, 2H); 1,2 (d, 6H); 1,4 (m, 3H); 2,9 (m, 2H); 4,0 (m, 2H); 6,2 (s, 1H); 6,8 (m, 2H); 8,4 (s, 1H)
I-99	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,4-Br- pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	131-134
I-100	4-Cl-pyrazolyl-1	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	H	H	F	150-152

c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> = Cyclopentyl

# kennzeichnet die Bindung zu dem Pyrimidinyl-Grundkörper von Formel I

## 45

Die Bestimmung der Lipophilieparameter  $\log P_{ow}$  (Tabelle I) erfolgte gemäß der OECD-Prüfrichtlinie nach der RP-HPLC-Laufzeitmethode.

Dazu wurde eine Korrelationskurve  $\log k' / \log P_{ow}$  basierend auf zehn  
5 Referenzsubstanzen erstellt und mit Hilfe der durch die Extraktionsmethode ermittelten Lipophilieparameter von acht Vergleichssubstanzen validiert.

Als stationäre Phase wurde eine handelsübliche  $C_{18}$ -Umkehrphase  
10 verwendet. Die chromatographische Trennung erfolgte mit Methanol und einer Pufferlösung als mobile Phase bei pH 7,4 unter isokratischen Bedingungen.

Die Retentionszeiten der Referenzen  $t_R$  wurden gemäß Gleichung  $\Phi$  in  
15 die Kapazitätsfaktoren  $k'$  überführt, wobei  $t_0$  als Retentionszeit des an der  $C_{18}$ -Umkehrphase unretardierten Lösungsmittels die Totzeit des chromatographischen Systems darstellt:

$$20 \quad k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad \Phi$$

Die lineare Korrelation der  $\log k'$ - mit den im Anhang zur Richtlinie 92/69/EWG publizierten  $\log P_{ow}$ -Werten der Referenzen liefert  
25 die Korrelationskurve durch lineare Regression.

Die Lipophilieparameter  $\log P_{ow}$  der Analyten wurden nach Berechnung des logarithmierten Kapazitätsfaktors  $\log k'$  aus der Korrelationskurve der Referenzen interpoliert.

30 Die Valierung der beschriebenen RP-HPLC-Analysenmethode und der verwendeten Referenzen erfolgt mit Hilfe von acht Vergleichswirkstoffen, deren Verteilungsverhalten mit Hilfe der Extraktionsmethode bestimmt worden ist.

35 Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

40 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol®  
45 EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.



## 46

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen *Alternaria solani* an Tomaten

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von  $0,17 \times 10^6$  Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

- In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Wirkstoffe I-1, I-4, I-12 bis I-14, I-19 bis I-23, I-29, I-31, I-32, I-35 bis I-37, I-40, I-41, I-46, I-47, I-51, I-52, I-54 und I-60 keinen oder bis zu 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 2 - Kurative Wirksamkeit gegen *Puccinia recondita* an Weizen (Weizenbraunrost)

- Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt worden war, tropfnass besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.
- In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Wirkstoffe I-1 und I-2 behandelten Pflanzen maximal 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

## 47

## Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte  
5 "Igri" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyrenophora teres*, dem Erreger der  
10 Netzfleckenkrankheit, inokuliert.

Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der  
15 Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Wirkstoffe I-1, I-4, I-12 bis I-14, I-19 bis I-23, I-29, I-32, I-35 bis I-37, I-40,  
20 I-41, I-47, I-51, I-52, I-54 und I-60 keinen oder bis zu 10 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 4: Wirksamkeit gegen *Botrytis cinerea* an Paprikablättern

25

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel an-  
30 gesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die  $1,7 \times 10^6$  Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luft-  
35 feuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbe- fall auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe I-1, I-3, I-4, I-7 bis I-9, I-11 bis I-14, I-18 bis I-23, I-29 bis I-32,  
40 I-35 bis I-37, I-40, I-47, I-51, I-52, I-54, I-60, I-77, I-78 und I-80 keinen oder bis zu 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

## 48

Anwendungsbeispiel 5: Protektive Wirksamkeit gegen den durch *Sphaerotheca fuliginea* verursachten Gurkenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte  
5 "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger  
Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus  
10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel ange-  
setzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem An-  
trocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wässri-  
10 gen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*)  
inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei  
Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luft-  
feuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der  
Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermit-  
15 telt.

In diesem Test zeigten die mit 63 ppm der Wirkstoffe I-1, I-4,  
I-12 bis I-14, I-19 bis I-23, I-29, I-31, I-32, I-35, I-36, I-41,  
I-47, I-52, I-54 und I-60 keinen Befall, während die unbehandel-  
20 ten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

25

30

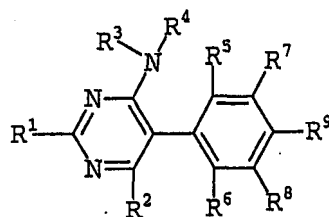
35

40

45

## Patentansprüche

1. 5-Phenylpyrimidine der Formel I,



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^1$  fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer mono- oder bicyclischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, mit der Ausnahme von Pyridyl, wobei  $R^1$  durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen  $R^a$  substituiert sein kann,

$R^a$  Halogen, Hydroxy, Cyano, Oxo, Nitro, Amino, Mercapto,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy, Carboxyl,  $C_1$ - $C_7$ -Alkoxycarbonyl, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_7$ -Alkylaminocarbonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- $C_1$ - $C_6$ -alkylaminocarbonyl, Morpholinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl,  $C_1$ - $C_7$ -Alkylcarbonylamino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di-( $C_1$ - $C_6$ -alkyl)amino,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Aminosulfonyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylaminosulfonyl, Di-( $C_1$ - $C_6$ -alkyl)aminosulfonyl;

$R^2$  Wasserstoff, Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy;

$R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_6$ -Halogenacycloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl,  $C_2$ - $C_6$ -Halogenalkinyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkinyl,

$R^3$  und  $R^4$  können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Heteroatom aus der Gruppe O, N oder S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halo-

## 50

gen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl und Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenoxy tragen kann oder in dem zwei benachbarte C-Atome oder ein N- und ein benachbartes C-Atome durch eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenkette verbunden sein können;

5

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy;

10 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl;

R<sup>9</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminocarbonyl;

15

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei R<sup>1</sup> folgende Bedeutung hat:

20 R<sup>1</sup> ist ein fünf- oder sechsgliedriger aromatischer Heterocyclus, der bis zu drei Substituenten R<sup>a'</sup> trägt,

R<sup>a'</sup> Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Carboxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxycarbonyl, Carbamoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylaminocarbonyl, Morpholinocarbonyl, Pyrrolidinocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylcarbonylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Aminosulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylaminosulfonyl oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)aminosulfonyl.

25

30

35 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 2, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben

R<sup>1</sup> Pyrazol, Pyrrol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol oder Tetrazol, welche über C oder N gebunden sind, oder 2-Pyrimidin, Pyrazin oder 3-Pyridazin,

40

wobei R<sup>1</sup> bis zu drei Substituenten R<sup>a'</sup> gemäß Anspruch 2 tragen können;

45 R<sup>2</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy;

## 51

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl,

5 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein und einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten tragen kann;

10

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen;

15

R<sup>9</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.

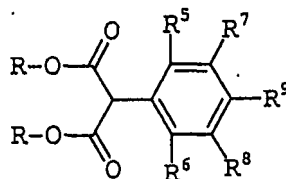
4. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 3, wobei R<sup>2</sup> Chlor bedeutet.

20

5. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Kombination der Substituenten R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> für folgende Bedeutungen steht: 2-Chlor,6-Fluor; 2,6-Difluor; 2,6-Dichlor; 2-Methyl,4-Fluor; 2-Methyl,6-Fluor; 2-Fluor,4-Methyl; 25 2,4,6-Trifluor; 2,6-Difluor,4-Methoxy; 2,4-Dimethyl und Pentafluor.

6. Verfahren zur Herstellung von 5-Phenylpyrimidinen der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R<sup>1</sup> über Stickstoff gebunden ist und R<sup>2</sup> für Chlor steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Thioharnstoff mit einem Phenylmalonalkylester der Formel II,

30

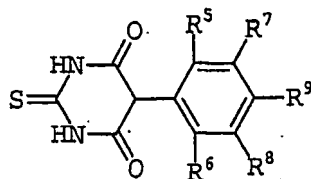


II

35

in der R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht, zu Verbindungen der Formel III

40



III

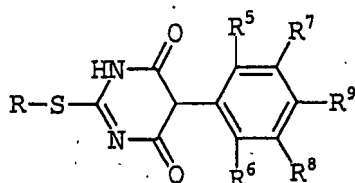
45 cyclisiert, die mit Alkylierungsmitteln der Formel IV,

52

R-X

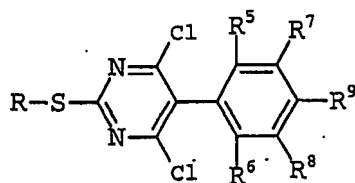
IV

in der R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und X für eine nucleophil austauschbare Gruppe steht, zu Verbindungen der Formel V



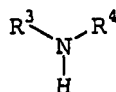
V

umgesetzt werden, welche mit Chlorierungsmitteln in die Dichlorpyrimidine der Formel VI



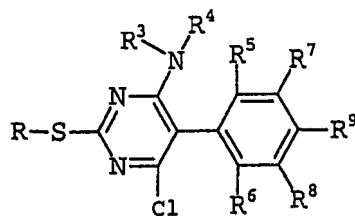
VI

überführt werden, die mit Aminverbindungen der Formel VII



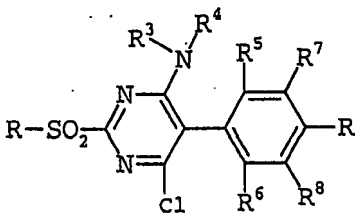
VII

zu den Pyrimidinderivaten der Formel VIII



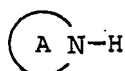
VIII

umgesetzt werden und VIII zu den Sulfonen der Formel IX



IX

oxidiert, die durch Umsetzung mit heterocyclischen Verbindungen der Formel X



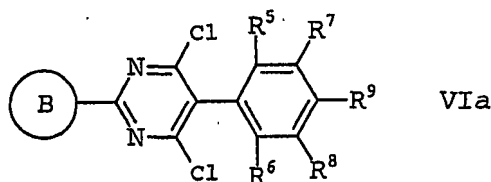
X

in der der Cyclus A für einen fünf- bis zehngliedrigen stickstoffhaltigen Ring steht, in die Verbindungen der Formel I überführt werden.

## 53

7. Verfahren zur Herstellung von 5-Phenylpyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei (B) für einen Heterocyclus steht, der über Kohlenstoff gebunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dichlorpyrimidin der Formel IVa,

5



10

wobei die Variablen die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Amin der Formel VII gemäß Anspruch 6 umgesetzt.

15

8. Zwischenprodukte der Formeln VI, VIa; VIII und IX gemäß der Ansprüche 6 und 7, wobei die Kombination der Substituenten R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> die Bedeutungen gemäß Anspruch 5 aufweisen.
9. Zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.
10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

30

35

40

45